

#2
Rec'd PST/FTO 18 MAR 2005

PCT/JP 03/12069

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

22.09.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

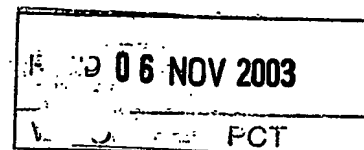
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年 9月20日

出 願 番 号
Application Number: 特願2002-275062

[ST. 10/C]: [JP2002-275062]

出 願 人
Applicant(s): 三井武田ケミカル株式会社

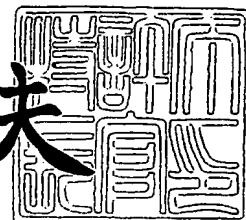


PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年10月23日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P2300080

【提出日】 平成14年 9月20日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 580-32 三井武田ケミカル株式会社内

【氏名】 松 本 信 介

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 580-32 三井武田ケミカル株式会社内

【氏名】 国 広 保

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 580-32 三井武田ケミカル株式会社内

【氏名】 伊 藤 尚 登

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 580-32 三井武田ケミカル株式会社内

【氏名】 熊 木 高 志

【特許出願人】

【識別番号】 501140544

【氏名又は名称】 三井武田ケミカル株式会社

【代理人】

【識別番号】 100081994

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴 木 俊一郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100103218

【弁理士】

【氏名又は名称】 牧 村 浩 次

【選任した代理人】

【識別番号】 100107043

【弁理士】

【氏名又は名称】 高 畑 ちより

【選任した代理人】

【識別番号】 100110917

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴 木 亨

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014535

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0106198

【プルーフの要否】 要

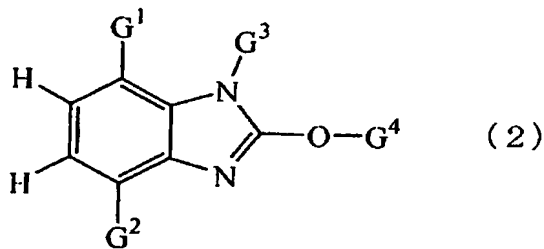
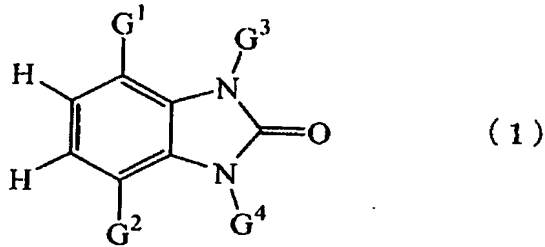
【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリオキシアルキレンポリオールおよびその製造方法、ならびにこのポリオールから得られるウレタン樹脂

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 下記式 (1) および／または (2)

【化 1】

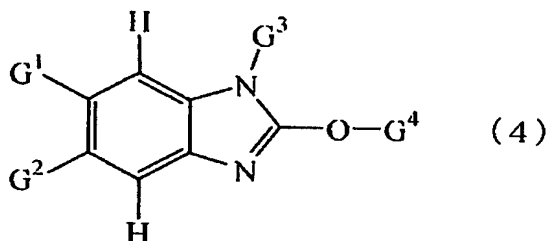
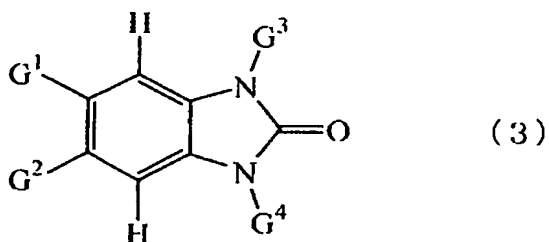


(式 (1) および (2) 中、 G^1 および G^2 は、それぞれ独立に、H あるいは炭素数 1 ～ 20 の鎖状または環状の炭化水素基を表す。ただし、 G^1 および G^2 は同時に H ではない。 G^3 は、H または $-(R^1O)_i-H$ を表し、 G^4 は、H または $-(R^2O)_j-H$ を表す。 G^3 および G^4 は同じであっても異なってもよい。 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、 $-C_2H_4-$ 、 $-C_3H_6-$ 、 $-C_4H_8-$ および $-CH_2-CHPh-$ からなる群から選択される少なくとも 1 種の鎖状または分岐状の有機基である。 i および j は、それぞれ独立に、自然数を表す。)

で表される化合物群と、

(B) 下記式 (3) および／または (4)

【化2】



(式(3)および(4)中、 G^1 および G^2 は、それぞれ独立に、Hあるいは炭素数1～20の鎖状または環状の炭化水素基を表す。ただし、 G^1 および G^2 は同時にHではない。 G^3 は、Hまたは $-(R^1O)_i-H$ を表し、 G^4 は、Hまたは $-(R^2O)_j-H$ を表す。 G^3 および G^4 は同じであっても異なってもよい。 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、 $-C_2H_4-$ 、 $-C_3H_6-$ 、 $-C_4H_8-$ および $-CH_2-CHPh-$ からなる群から選択される少なくとも1種の鎖状または分岐状の有機基である。 i および j は、それぞれ独立に、自然数を表す。)

で表される化合物群

との混合物からなる出発物質と、アルキレンオキサイドとを反応させることを特徴とするポリオキシアルキレンポリオール製造方法。

【請求項2】 前記出発物質が、上記式(1)で表される化合物および／または上記式(3)で表される化合物を出発物質全量に対して合計10重量%以上含有することを特徴とする請求項1に記載のポリオキシアルキレンポリオール製造方法。

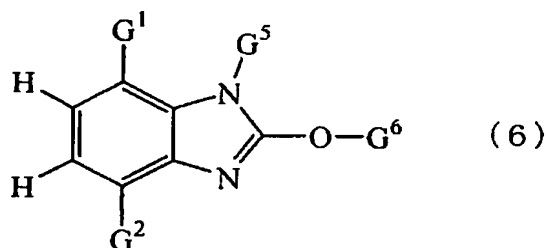
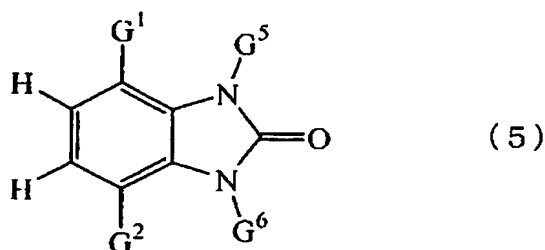
【請求項3】 前記混合物中の化合物群(A)と(B)との重量比(A/B)が、1/99～99/1の範囲にあることを特徴とする請求項1または2に記載のポリオキシアルキレンポリオール製造方法。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載の製造方法により得られるポ

リオキシアルキレンポリオールであって、水酸基価が10～500mgKOH/gの範囲にあることを特徴とするポリオキシアルキレンポリオール。

【請求項5】 (C) 下記式(5) および/または(6)

【化3】

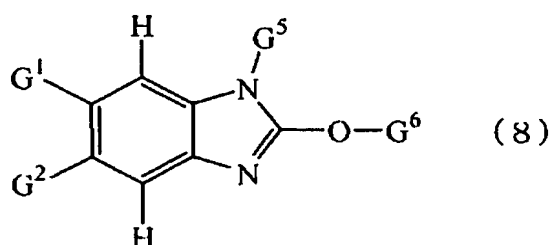
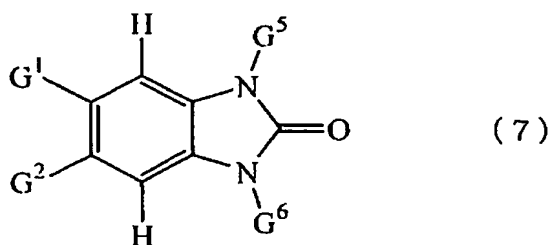


(式(5) および(6) 中、 G^1 および G^2 は、それぞれ独立に、H あるいは炭素数1～20の鎖状または環状の炭化水素基を表す。ただし、 G^1 および G^2 は同時にHではない。 G^5 は、H、 $-(R^3O)_m-H$ および $-(R^1O)_i-(R^3O)_m-H$ からなる群から選択される1種の原子または置換基であり、 G^6 は、H、 $-(R^4O)_n-H$ および $-(R^2O)_j-(R^4O)_n-H$ からなる群から選択される1種の原子または置換基である。 $-(R^1O)_i-$ および $-(R^2O)_j-$ は、出発物質由来の置換基を表す。 G^5 および G^6 は、同じであっても異なってもよいが、同時にHではない。 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ独立に、 $-C_2H_4-$ 、 $-C_3H_6-$ 、 $-C_4H_8-$ および $-CH_2-CHPh-$ からなる群から選択される少なくとも1種の鎖状または分岐状の有機基である。 i 、 j 、 m および n は、それぞれ独立に、自然数を表す。)

で表される化合物群と、

(D) 下記式(7) および/または(8)

【化 4】



(式 (7) および (8) 中、 G^1 および G^2 は、それぞれ独立に、H あるいは炭素数 1 ～ 20 の鎖状または環状の炭化水素基を表す。ただし、 G^1 および G^2 は同時に H ではない。 G^5 は、H、 $-(R^3O)_m-H$ および $-(R^1O)_i-(R^3O)_m-H$ からなる群から選択される 1 種の原子または置換基であり、 G^6 は、H、 $-(R^4O)_n-H$ および $-(R^2O)_j-(R^4O)_n-H$ からなる群から選択される 1 種の原子または置換基である。 $-(R^1O)_i-$ および $-(R^2O)_j-$ は、出発物質由来の置換基を表す。 G^5 および G^6 は、同じであっても異なってもよいが、同時に H ではない。 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ独立に、 $-C_2H_4-$ 、 $-C_3H_6-$ 、 $-C_4H_8-$ および $-CH_2-CHPh-$ からなる群から選択される少なくとも 1 種の鎖状または分岐状の有機基である。 i 、 j 、 m および n は、それぞれ独立に、自然数を表す。)

で表される化合物群

との混合物からなるポリオキシアルキレンポリオールであって、

水酸基価が 10 ～ 500 mgKOH/g の範囲にあることを特徴とするポリオキシアルキレンポリオール。

【請求項 6】 前記混合物中の化合物群 (C) と (D) との重量比 (C/D) が 1/99 ～ 99/1 の範囲にあることを特徴とする請求項 5 に記載のポリオキシアルキレンポリオール。

【請求項 7】 少なくとも、請求項 4～6 のいずれかに記載のポリオキシアルキレンポリオールと、有機イソシアネート化合物とを反応させることにより得られうるウレタン樹脂。

【請求項 8】 少なくとも、請求項 4～6 にいずれかに記載のポリオキシアルキレンポリオールと、有機イソシアネート化合物と、発泡剤とを接触させることにより得られうるウレタン樹脂。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】

本発明は分子内に芳香環とウレア基を有する特定の構造の出発物質にアルキレンオキシドを付加して得られるポリオキシアルキレンポリオールおよびその製造方法に関する。より詳しくは、ポリオキシアルキレン基を有するベンゾイミダゾロン誘導体の異性体混合物であるポリオキシアルキレンポリオールおよびその製造方法に関する。前記ポリオキシアルキレンポリオールはウレタン樹脂の分野に用いることができ、たとえば、軟質および硬質ポリウレタンフォームやエラストマー、塗料、シーリング材、床材、接着剤等のウレタン樹脂原料の他に、種々の樹脂の相溶化剤、分散剤、防曇剤、帯電防止剤、潤滑油、脱墨剤、界面活性剤など幅広い用途に用いることができる。

【0002】

【発明の技術的背景】

従来から、上記技術分野で用いられるポリオキシアルキレンポリオールは、分子内に 1 個以上の活性水素を有する化合物に、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化セシウム、三級アミン、ホスファゼニウム化合物などの塩基性化合物を触媒としてアルキレンオキシドを付加重合することにより製造されている。原料としては、脂肪族アルコール類、芳香族アルコール類、脂肪族アミン類、芳香族アミン類、カルボン酸類などが用いられている。たとえば、硬質ポリウレタン分野では、その樹脂強度の向上、イソシアネート類との反応活性の向上などの観点から、原料として、多官能アルコール類、芳香族アルコール類、芳香族アミン類などが選択され、また、界面活性剤の分野では、分子の親水性／親油性を制御

する観点から、長鎖アルキルフェノール、脂肪族カルボン酸類など極端に極性の異なる特殊な官能基を有する化合物が原料として選択される。このような原料にアルキレンオキシドの種類や量、および付加形態を制御して付加することによって、所望の物性のポリオキシアルキレンポリオールが製造されている。

【0003】

しかしながら、工業的に利用することができる、原料、アルキレンオキシドの種類や量および付加形態の組み合わせには制限があり、所望の物性を有するポリオキシアルキレンポリオールを製造することが困難な場合があった。

一方、芳香族ジアミンに COCl_2 を反応させてベンゾイミダゾロンを製造する方法が知られている（大有機化学、15巻、p246、朝倉書店、1964年2月5日発行）。しかし、この方法と同様にして、ポリオキシアルキレン基を有する芳香族ジアミンに COCl_2 を反応させて、ポリオキシアルキレン基を有するベンゾイミダゾロン誘導体を得ることは困難であった。

【0004】

【発明の目的】

本発明は、工業的に利用することができる、特定の官能基を有する出発物質を用いた新規なポリオキシアルキレンポリオールおよびその製造方法を提供することを目的としている。また、該ポリオキシアルキレンポリオールから得られるウレタン樹脂を提供することを目的としている。

【0005】

【発明の概要】

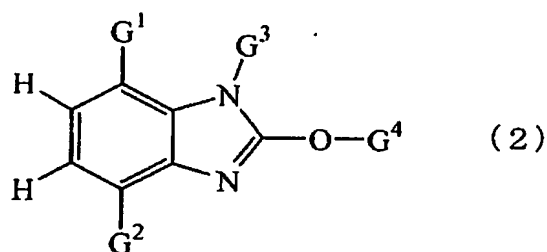
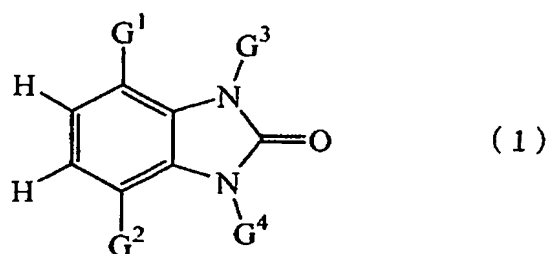
本発明者は、分子内に芳香環とウレア基を有する特定の構造の出発物質にアルキレンオキシドを付加重合させることにより、上記目的を達成できることを見出した。

すなわち、本発明に係るポリオキシアルキレンポリオールの製造方法は、

(A) 下記式 (1) および／または (2)

【0006】

【化5】



【0007】

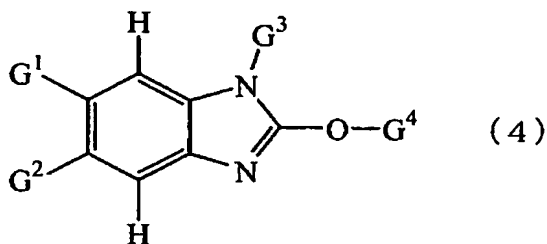
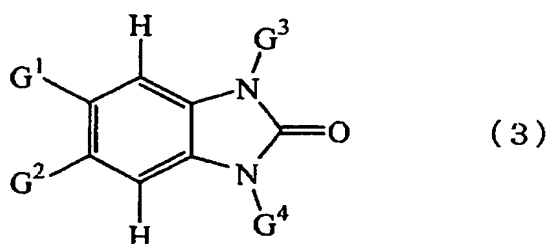
(式(1)および(2)中、 G^1 および G^2 は、それぞれ独立に、Hあるいは炭素数1～20の鎖状または環状の炭化水素基を表す。ただし、 G^1 および G^2 は同時にHではない。 G^3 は、Hまたは $-(R^1O)_i-H$ を表し、 G^4 は、Hまたは $-(R^2O)_j-H$ を表す。 G^3 および G^4 は同じであっても異なってもよい。 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、 $-C_2H_4-$ 、 $-C_3H_6-$ 、 $-C_4H_8-$ および $-CH_2-CHPh-$ からなる群から選択される少なくとも1種の鎖状または分岐状の有機基である。 i および j は、それぞれ独立に、自然数を表す。)

で表される化合物群と、

(B) 下記式(3)および/または(4)

【0008】

【化6】



【0009】

(式(3)および(4)中、 G^1 および G^2 は、それぞれ独立に、Hあるいは炭素数1～20の鎖状または環状の炭化水素基を表す。ただし、 G^1 および G^2 は同時にHではない。 G^3 は、Hまたは $-(R^1O)_i-H$ を表し、 G^4 は、Hまたは $-(R^2O)_j-H$ を表す。 G^3 および G^4 は同じであっても異なってもよい。 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、 $-C_2H_4-$ 、 $-C_3H_6-$ 、 $-C_4H_8-$ および $-CH_2-CHPh-$ からなる群から選択される少なくとも1種の鎖状または分岐状の有機基である。 i および j は、それぞれ独立に、自然数を表す。)

で表される化合物群

との混合物からなる出発物質と、アルキレンオキサイドとを反応させることを特徴としている。

【0010】

前記出発物質は、上記式(1)で表される化合物および／または上記式(3)で表される化合物を出発物質全量に対して合計10重量%以上含有することが好ましい。また、前記混合物中の化合物群(A)と(B)との重量比(A/B)は、1/99～99/1の範囲にあることが好ましい。

本発明に係るポリオキシアルキレンポリオールは、上記製造方法により得られるポリオキシアルキレンポリオールであって、水酸基価が10～500mgKOH/g

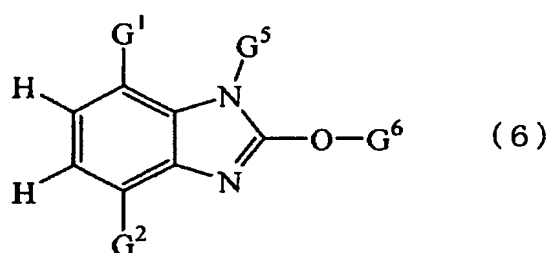
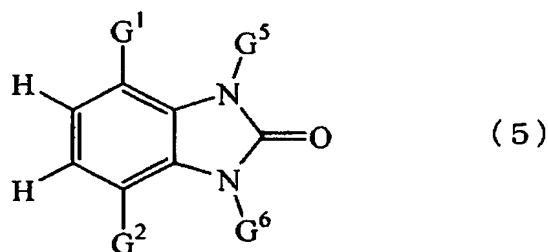
の範囲にあることを特徴としている。

【0011】

また、本発明に係るポリオキシアルキレンポリオールは、
(C) 下記式 (5) および／または (6)

【0012】

【化7】



【0013】

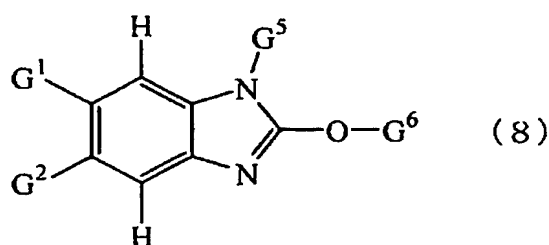
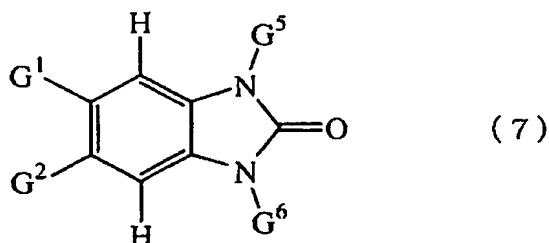
(式 (5) および (6) 中、 G^1 および G^2 は、それぞれ独立に、H あるいは炭素数 1～20 の鎖状または環状の炭化水素基を表す。ただし、 G^1 および G^2 は同時に H ではない。 G^5 は、H、 $-(R^3O)_m-H$ および $-(R^1O)_i-(R^3O)_m-H$ からなる群から選択される 1 種の原子または置換基であり、 G^6 は、H、 $-(R^4O)_n-H$ および $-(R^2O)_j-(R^4O)_n-H$ からなる群から選択される 1 種の原子または置換基である。 $-(R^1O)_i-$ および $-(R^2O)_j-$ は、出発物質由来の置換基を表す。 G^5 および G^6 は、同じであっても異なってもよいが、同時に H ではない。 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ独立に、 $-C_2H_4-$ 、 $-C_3H_6-$ 、 $-C_4H_8-$ および $-CH_2-CHPh-$ からなる群から選択される少なくとも 1 種の鎖状または分岐状の有機基である。 i 、 j 、 m および n は、それぞれ独立に、自然数を表す。)

で表される化合物群と、

(D) 下記式 (7) および/または (8)

【0014】

【化8】



【0015】

(式 (7) および (8) 中、 G^1 および G^2 は、それぞれ独立に、H あるいは炭素数 1 ~ 20 の鎖状または環状の炭化水素基を表す。ただし、 G^1 および G^2 は同時に H ではない。 G^5 は、H、 $-(R^3O)_m-H$ および $-(R^1O)_i-(R^3O)_m-H$ からなる群から選択される 1 種の原子または置換基であり、 G^6 は、H、 $-(R^4O)_n-H$ および $-(R^2O)_j-(R^4O)_n-H$ からなる群から選択される 1 種の原子または置換基である。 $-(R^1O)_i-$ および $-(R^2O)_j-$ は、出発物質由来の置換基を表す。 G^5 および G^6 は、同じであっても異なってもよいが、同時に H ではない。 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ独立に、 $-C_2H_4-$ 、 $-C_3H_6-$ 、 $-C_4H_8-$ および $-CH_2-CHPh-$ からなる群から選択される少なくとも 1 種の鎖状または分岐状の有機基である。 i 、 j 、 m および n は、それぞれ独立に、自然数を表す。)

で表される化合物群

との混合物からなるポリオキシアルキレンポリオールであって、

水酸基価が 10 ~ 500 mgKOH/g の範囲にあることを特徴としている。

【0016】

前記混合物中の化合物群 (C) と (D) との重量比 (C/D) は $1/99 \sim 99/1$ の範囲にあることが好ましい。

本発明に係るウレタン樹脂は、少なくとも、前記ポリオキシアルキレンポリオールと、有機イソシアネート化合物とを反応させることにより得られ得ることを特徴としている。また、少なくとも、前記ポリオキシアルキレンポリオールと、有機イソシアネート化合物と、発泡剤とを接触させることにより得られ得ることを特徴としている。

【0017】

【発明の具体的説明】

以下、本発明に係るポリオキシアルキレンポリオールおよびその製造方法、ならびに該ポリオキシアルキレンポリオールを用いたウレタン樹脂について、詳細に説明する。

<ポリオキシアルキレンポリオールおよびその製造方法>

本発明に係るポリオキシアルキレンポリオールは、分子内に芳香環とウレア基とを有する特定の構造の活性水素化合物を出発物質として用い、該活性水素化合物にアルキレンオキシドを付加重合させることにより得ることができる。

【0018】

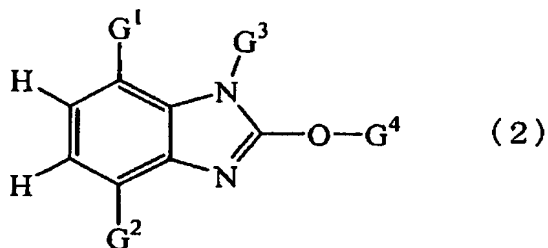
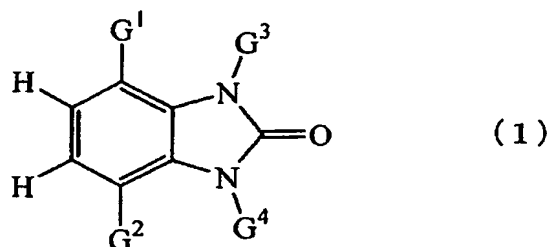
まず、本発明に係るポリオキシアルキレンポリオールの製造に用いられる出発物質、アルキレンオキシド、触媒および溶媒について説明する。

(出発物質)

本発明で用いられる出発物質は、分子内に芳香環とウレア基とを有する特定の構造の活性水素化合物からなり、(A) 下記式 (1) および/または (2)

【0019】

【化9】



【0020】

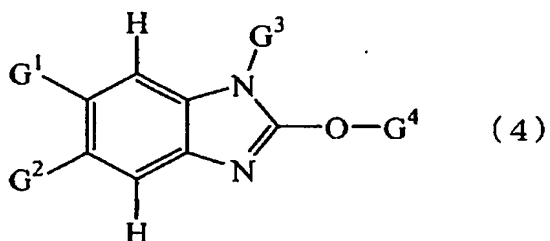
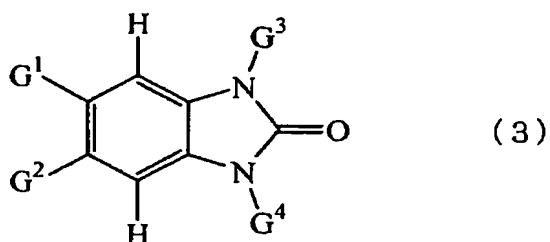
(式(1)および(2)中、 G^1 および G^2 は、それぞれ独立に、Hあるいは炭素数1～20の鎖状または環状の炭化水素基を表す。ただし、 G^1 および G^2 は同時にHではない。 G^3 は、Hまたは $-(R^1O)_i-H$ を表し、 G^4 は、Hまたは $-(R^2O)_j-H$ を表す。 G^3 および G^4 は同じであっても異なってもよい。 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、 $-C_2H_4-$ 、 $-C_3H_6-$ 、 $-C_4H_8-$ および $-CH_2-CHPh-$ からなる群から選択される少なくとも1種の鎖状または分岐状の有機基である(本明細書において、Phはフェニル基を表す。)。iおよびjは、それぞれ独立に、自然数を表す。)

で表される化合物群と、

(B) 下記式(3)および/または(4)

【0021】

【化10】



【0022】

(式(3)および(4)中、 G^1 および G^2 は、それぞれ独立に、Hあるいは炭素数1～20の鎖状または環状の炭化水素基を表す。ただし、 G^1 および G^2 は同時にHではない。 G^3 は、Hまたは $-(R^1O)_i-H$ を表し、 G^4 は、Hまたは $-(R^2O)_j-H$ を表す。 G^3 および G^4 は同じであっても異なってもよい。 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、 $-C_2H_4-$ 、 $-C_3H_6-$ 、 $-C_4H_8-$ および $-CH_2-CHPh-$ からなる群から選択される少なくとも1種の鎖状または分岐状の有機基である。 i および j は、それぞれ独立に、自然数を表す。)

で表される化合物群との混合物からなる。

【0023】

前記出発物質の分子量は、148～450が好ましく、より好ましくは148～280、さらに好ましくは148～220の範囲にあることが望ましい。

また、前記出発物質は、上記式(1)で表される化合物および／または上記式(3)で表される化合物を、出発物質全量に対して、通常合計10重量%以上、好ましくは20～100%、より好ましくは50～100%含有することが望ましい。

【0024】

前記混合物中の化合物群(A)と(B)との重量比(A/B)は、好ましくは

1/99~99/1、より好ましくは25/75~75/25、さらに好ましくは35/65~65/35の範囲にあることが望ましい。

上記式(1)~(4)で表される化合物の製造方法は、特に限定されないが、たとえば、以下の方法により得ることができる。

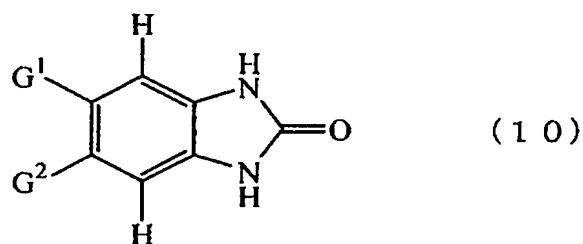
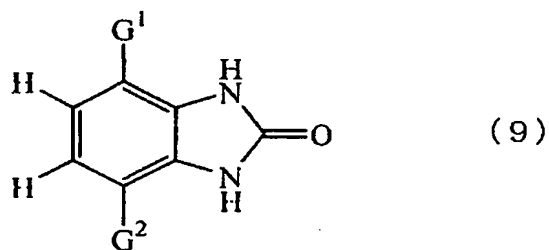
【0025】

(1) 上記式(1)~(4)において G^3 および G^4 がともにHの場合

上記式(1)~(4)において G^3 および G^4 がともにHである化合物のうち、
下記式(9)および(10)

【0026】

【化11】



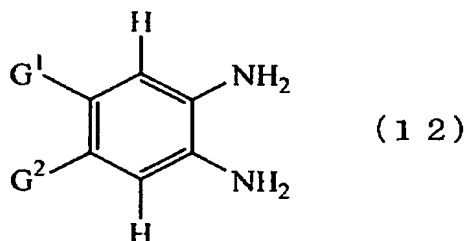
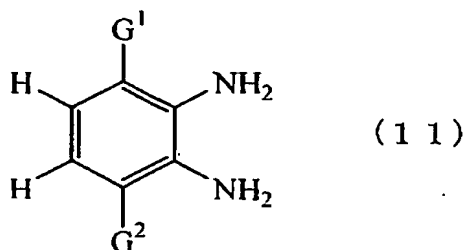
【0027】

(式(9)および(10)中、 G^1 および G^2 は、それぞれ独立に、Hあるいは炭素数1~20の鎖状または環状の炭化水素基を表す。ただし、 G^1 および G^2 は同時にHではない。)

で表されるベンゾイミダゾロン誘導体は、それぞれ下記式(11)および(12)

【0028】

【化12】



【0029】

(式(11)および(12)中、 G^1 および G^2 は、それぞれ独立に、Hあるいは炭素数1～20の鎖状または環状の炭化水素基を表す。ただし、 G^1 および G^2 は同時にHではない。)

で表される芳香族ジアミンに COCl_2 または尿素を作用させる方法(大有機化学、15巻、p246、朝倉書店、1964年2月5日発行)、あるいは該芳香族ジアミンの塩酸塩に COCl_2 、ウレタンまたは尿素を作用させる方法(大有機化学、15巻、p246、朝倉書店、1964年2月5日発行)により、得ることができる。

【0030】

上記式(11)で表される芳香族ジアミンとしては、好ましくは2,3-ジアミノトルエンが挙げられ、上記式(12)で表される芳香族ジアミンとしては、好ましくは3,4-ジアミノトルエンが挙げられる。上記式(11)および(12)で表される芳香族ジアミンは、それぞれ単独で用いてもよく、混合して用いてもよい。

【0031】

好ましい製造方法は、たとえば、上記式(11)または(12)で表される化合物の塩酸塩を水に溶解した後、 COCl_2 と反応させる方法が挙げられる。こ

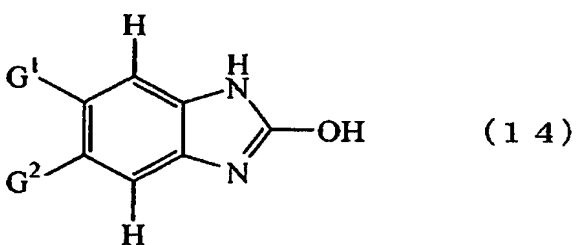
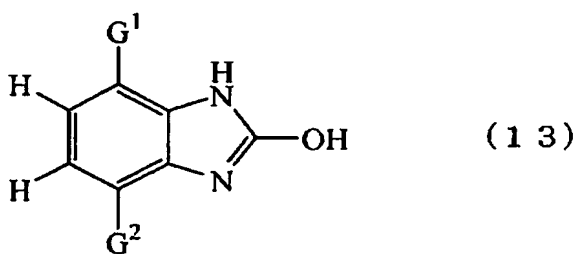
の際、前記化合物と COCl_2 とを効率よく反応させるために、反応温度は室温付近であることが好ましく、発生する塩酸と未反応の COCl_2 を除去するために、 COCl_2 とともに NaOH 水溶液を同時に添加して、 pH を 3～4 程度に調整することが好ましい。 pH を 3～4 程度に調整することによって、反応の進行と、副生成物および未反応の COCl_2 の除去とを同時に行うことができる。通常得られるベンゾイミダゾロン誘導体は水に不溶であり、ろ過等により容易に分離することができる。

【0032】

上記式 (1) ～ (4) において G^3 および G^4 がともに H である化合物のうち、下記式 (13) および (14)

【0033】

【化13】



【0034】

(式 (13) および (14) 中、 G^1 および G^2 は、それぞれ独立に、H あるいは炭素数 1～20 の鎖状または環状の炭化水素基を表す。ただし、 G^1 および G^2 は同時に H ではない。)

で表される 2-オキシベンゾイミダゾール誘導体は、それぞれ上記式 (9) および (10) の互変異性体として得ることができる。

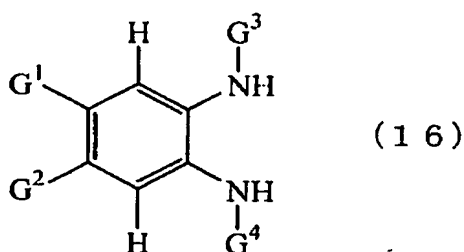
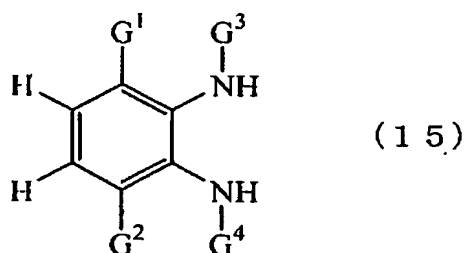
【0035】

通常、ベンゾイミダゾロン誘導体とその互変異性体の2-オキシベンゾイミダゾール誘導体とは混合物として得られる。該ベンゾイミダゾロン誘導体およびその互変異性体の2-オキシベンゾイミダゾール誘導体は、本発明に用いられる出発物質として、混合された形態で用いてもよく、分離して単独で用いてもよい。

(2) 上記式(1)～(4)において G^3 および G^4 が同時にHではない場合
 上記式(1)および(3)で表される化合物は、それぞれ上記式(11)および(12)で表される芳香族ジアミンにアルキレンオキシドを付加させ、下記式(15)および(16)

【0036】

【化14】



【0037】

(式(15)および(16)中、 G^1 および G^2 は、それぞれ独立に、Hあるいは炭素数1～20の鎖状または環状の炭化水素基を表す。ただし、 G^1 および G^2 は同時にHではない。 G^3 は、Hまたは $-(R^1O)_i-H$ を表し、 G^4 は、Hまたは $-(R^2O)_j-H$ を表す。 G^3 および G^4 は、同じであっても異なってもよいが、同時にHではない。 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、 $-C_2H_4-$ 、 $-C_3H_6-$ 、 $-C_4H_8-$ および $-CH_2-CHPh-$ からなる群から選択される少なくとも1種の鎖状または分岐状の有機基である。 i および j は、それぞれ独立に、自然数を表す。)

で表されるオキシアルキレン基を有する芳香族ジアミン誘導体を調製し、該芳香族ジアミン誘導体に COC l_2 等を作用させることにより、得ることができる。

【0038】

しかし、上記式 (15) および (16) 中の i または j が 2 以上の芳香族ジアミン誘導体を調製しようとした場合、通常、該芳香族ジアミン誘導体中のアミノ基の少なくとも 1 つが 3 級アミンとなる。この 3 級アミンを有するジアミンは、 COC l_2 等と反応して閉環することが困難である。したがって、上記方法では、上記式 (15) および (16) 中の i および j が 1 であるベンゾイミダゾロン誘導体を調製することが好ましい。

【0039】

また、上記式 (1) ~ (4) において、 G^3 および G^4 が同時に H ではない化合物は、本発明に係るポリオキシアルキレンポリオール製造方法によっても得ることができる。すなわち、本発明に用いることができる出発物質にアルキレンオキシドを付加させることによって得られるポリオキシアルキレンポリオールを再び出発物質として用いることができ、該ポリオキシアルキレンポリオールの水酸基価は特に限定されない。

【0040】

上記式 (1) で表される化合物としては、たとえば、4-メチル-2(3H)-ベンゾイミダゾロン、4-メチル-1,3-ジヒドロ-1-(2-ヒドロキシエチル)-2H-ベンゾイミダゾール-2-オン、4-メチル-1,3-ジヒドロ-1,3-ビス(2-ヒドロキシエチル)-2H-ベンゾイミダゾール-2-オン、4-メチル-1,3-ジヒドロ-1-(2-ヒドロキシプロピル)-2H-ベンゾイミダゾール-2-オン、4-メチル-1,3-ジヒドロ-1,3-ビス(2-ヒドロキシプロピル)-2H-ベンゾイミダゾール-2-オン、4-メチル-1,3-ジヒドロ-1-(2-ヒドロキシ-2-フェニルエチル)-2H-ベンゾイミダゾール-2-オン、4-メチル-1,3-ジヒドロ-1,3-ビス(2-ヒドロキシ-2-フェニルエチル)-2H-ベンゾイミダゾール-2-オン、4-メチル-1,3-ジヒドロ-1-(2-ヒドロキシブチル)-2H-ベンゾイミダゾール-2-オン、4-メチル-1,3-ジヒドロ-1,3-ビス(2-ヒドロキシブチル)-2H-ベンゾイミダゾール-2-オン、4-メチル-1,3-ジ

ヒドロ-1- (2,3-ジヒドロキシプロピル) -2H-ベンゾイミダゾール-2-オン、4-メチル-1,3-ジヒドロ-1,3-ビス (2,3-ジヒドロキシプロピル) -2H-ベンゾイミダゾール-2-オンなどが挙げられ、さらに、これらの化合物の水酸基にオキシアлкレン基が付加したジオールなどのポリオールも挙げられる。

【0041】

上記式 (2) で表される化合物としては、たとえば、4-メチル-2,3-ジヒドロ-1H-ベンゾイミダゾール-2-オール、4-メチル-2,3-ジヒドロ-1- (2-ヒドロキシエチル) -1H-ベンゾイミダゾール-2-オール、4-メチル-2,3-ジヒドロ-1,3-ビス (2-ヒドロキシエチル) -1H-ベンゾイミダゾール-2-オール、4-メチル-2,3-ジヒドロ-1- (2-ヒドロキシプロピル) -1H-ベンゾイミダゾール-2-オール、4-メチル-2,3-ジヒドロ-1,3-ビス (2-ヒドロキシプロピル) -1H-ベンゾイミダゾール-2-オール、4-メチル-2,3-ジヒドロ-1- (2-ヒドロキシ-2-フェニルエチル) -1H-ベンゾイミダゾール-2-オール、4-メチル-2,3-ジヒドロ-1,3-ビス (2-ヒドロキシ-2-フェニルエチル) -1H-ベンゾイミダゾール-2-オール、4-メチル-2,3-ジヒドロ-1- (2-ヒドロキシブチル) -1H-ベンゾイミダゾール-2-オール、4-メチル-2,3-ジヒドロ-1,3-ビス (2-ヒドロキシブチル) -1H-ベンゾイミダゾール-2-オール、4-メチル-2,3-ジヒドロ-1- (2,3-ジヒドロキシプロピル) -1H-ベンゾイミダゾール-2-オール、4-メチル-2,3-ジヒドロ-1,3-ビス (2,3-ジヒドロキシプロピル) -1H-ベンゾイミダゾール-2-オールなどが挙げられ、さらに、これらの化合物の水酸基にオキシアлкレン基が付加したジオールなどのポリオールも挙げられる。

【0042】

上記式 (3) で表される化合物としては、たとえば、5-メチル-2(3H)-ベンゾイミダゾロン、5-メチル-1,3-ジヒドロ-1- (2-ヒドロキシエチル) -2H-ベンゾイミダゾール-2-オン、5-メチル-1,3-ジヒドロ-1,3-ビス (2-ヒドロキシエチル) -2H-ベンゾイミダゾール-2-オン、5-メチル-1,3-ジヒドロ-1- (2-ヒドロキシプロピル) -2H-ベンゾイミダゾール-2-オン、5-メチル-1,3-ジヒドロ-1,3-ビス (2-ヒドロキシプロピル) -2H-ベンゾ

イミダゾール-2-オン、5-メチル-1,3-ジヒドロ-1- (2-ヒドロキシ-2-フェニルエチル) -2H-ベンゾイミダゾール-2-オン、5-メチル-1,3-ジヒドロ-1,3-ビス (2-ヒドロキシ-2-フェニルエチル) -2H-ベンゾイミダゾール-2-オン、5-メチル-1,3-ジヒドロ-1- (2-ヒドロキシブチル) -2H-ベンゾイミダゾール-2-オン、5-メチル-1,3-ジヒドロ-1,3-ビス (2-ヒドロキシブチル) -2H-ベンゾイミダゾール-2-オン、5-メチル-1,3-ジヒドロ-1- (2,3-ジヒドロキシプロピル) -2H-ベンゾイミダゾール-2-オン、5-メチル-1,3-ジヒドロ-1,3-ビス (2,3-ジヒドロキシプロピル) -2H-ベンゾイミダゾール-2-オンなどが挙げられ、さらに、これらの化合物の水酸基にオキシアлкレン基が付加したジオールなどのポリオールも挙げられる。

【0043】

上記式 (4) で表される化合物としては、たとえば、5-メチル-2,3-ジヒドロ-1H-ベンゾイミダゾール-2-オール、5-メチル-2,3-ジヒドロ-1- (2-ヒドロキシエチル) -1H-ベンゾイミダゾール-2-オール、5-メチル-2,3-ジヒドロ-1,3-ビス (2-ヒドロキシエチル) -1H-ベンゾイミダゾール-2-オール、5-メチル-2,3-ジヒドロ-1- (2-ヒドロキシプロピル) -1H-ベンゾイミダゾール-2-オール、5-メチル-2,3-ジヒドロ-1,3-ビス (2-ヒドロキシプロピル) -1H-ベンゾイミダゾール-2-オール、5-メチル-2,3-ジヒドロ-1- (2-ヒドロキシ-2-フェニルエチル) -1H-ベンゾイミダゾール-2-オール、5-メチル-2,3-ジヒドロ-1,3-ビス (2-ヒドロキシ-2-フェニルエチル) -1H-ベンゾイミダゾール-2-オール、5-メチル-2,3-ジヒドロ-1- (2-ヒドロキシブチル) -1H-ベンゾイミダゾール-2-オール、5-メチル-2,3-ジヒドロ-1,3-ビス (2-ヒドロキシブチル) -1H-ベンゾイミダゾール-2-オール、5-メチル-2,3-ジヒドロ-1- (2,3-ジヒドロキシプロピル) -1H-ベンゾイミダゾール-2-オール、5-メチル-2,3-ジヒドロ-1,3-ビス (2,3-ジヒドロキシプロピル) -1H-ベンゾイミダゾール-2-オールなどが挙げられ、さらに、これらの化合物の水酸基にオキシアлкレン基が付加したジオールなどのポリオールも挙げられる。

【0044】

本発明で出発物質として用いることができる化合物群 (A) と化合物群 (B) との組み合わせとしては、上記式 (1) および／または (2) で表される化合物群 (A) と上記式 (3) および／または (4) で表される化合物群 (B) との組み合わせであれば特に制限されないが、化合物群 (A) として 4-メチル-2(3H)-ベンゾイミダゾロンおよび／または 4-メチル-2,3-ジヒドロ-1H-ベンゾイミダゾール-2-オール、化合物群 (B) として 5-メチル-2(3H)-ベンゾイミダゾロンおよび／または 5-メチル-2,3-ジヒドロ-1H-ベンゾイミダゾール-2-オールの組み合わせが好ましく用いられる。

【0045】

また、化合物群 (A) として、上記式 (1) および (2) で表される化合物からなる群から選択される 2 種以上の化合物を、化合物群 (B) として、上記式 (3) および (4) で表される化合物からなる群から選択される 2 種以上の化合物を、任意に選択して用いてもよい。

(アルキレンオキシド)

本発明に用いることができるアルキレンオキシドは、たとえば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1,2-ブチレンオキシド、2,3-ブチレンオキシド、スチレンオキシド、グリシドール、シクロヘキセンオキシド、エピクロロヒドリン、エピプロモヒドリン、メチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテルまたはフェニルグリシジルエーテル等のエポキシ化合物が挙げられる。これらのアルキレンオキシドのうち、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1,2-ブチレンオキシド、2,3-ブチレンオキシドまたはスチレンオキシドが好ましく用いられ、より好ましくはエチレンオキシド、プロピレンオキシドが用いられる。

【0046】

上記アルキレンオキシドは、1 種単独で用いても、2 種以上を併用してもよい。

(アルキレンオキシド付加重合用触媒)

本発明で用いることができるアルキレンオキシド付加重合用触媒は、たとえば、ナトリウム、カリウム、セシウムなどのアルカリ金属水酸化物およびそのアル

コキシド化合物、ジメチルオクチルアミン、トリオクチルアミン、ジメチルデシルアミン、ジメチルラウリルアミン、ジメチルスチルアミン、ジメチルパルミチルアミン、ジメチルオレイルアミン、ジメチルステアリルアミン、ジメチルリノレックアミン、ジメチルリノレニックアミンなどの三級アミン類、特開2001-106780号公報に記載されているホスファゼニウム化合物などの塩基性触媒、三フッ化ホウ素エーテラートなどのルイス酸性触媒、亜鉛ヘキサシアノコバルテートなどの複合金属シアン化物触媒などが挙げられる。これらのうち、塩基性触媒が好ましく用いられる。また、上記触媒は、1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

【0047】

(溶媒)

アルキレンオキシドの付加重合に際して、必要に応じて溶媒を用いることができる。本発明で用いることができる溶媒は、たとえば、ペンタン、ヘキサン、ペプタン等の脂肪族炭化水素類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類またはジメチルスルホキシド、1, 3-ジメチルイミダゾリジノン、N,N-ジメチルホルムアミド等の非プロトン性極性溶媒等が挙げられる。これらのうち、出発物質を十分に溶解することができる非プロトン性極性溶媒が好ましく用いられる。また、上記溶媒は、1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

【0048】

(ポリオキシアルキレンポリオール製造方法)

次に、本発明に係るポリオキシアルキレンポリオール製造方法について詳細に説明する。

本発明に係るポリオキシアルキレンポリオール製造方法は、アルキレンオキシド付加重合用触媒存在下、必要に応じて溶媒中で、出発物質にアルキレンオキシドを付加重合させる重合工程と、得られた粗製ポリオキシアルキレンポリオールを精製する精製工程とからなる。

【0049】

(1) 重合工程

出発物質とアルキレンオキシドの付加重合は、通常、オートクレーブなどの耐圧反応器を用いて実施する。まず、出発物質とアルキレンオキシド付加重合用触媒とを耐圧反応器に入れる。必要に応じて溶媒を使用してもよい。溶媒を用いることにより、出発物質および触媒を十分に溶解することができる。

【0050】

上記出発物質と触媒とに、アルキレンオキシドを供給して反応を開始する。アルキレンオキシドの供給方法は、たとえば、必要量のアルキレンオキシドの一部を一括して供給し、これを繰り返す方法、または連続的もしくは間欠的にアルキレンオキシドを供給する方法が挙げられる。

上記付加重合は、減圧下または大気圧下から開始し、最大圧力が、通常 1960 kPa (20 kgf/cm²、絶対圧、以下同様)、好ましくは 1470 kPa (15 kgf/cm²)、より好ましくは 882 kPa (9 kgf/cm²) の条件下で実施することが望ましい。また、上記付加重合を開始する際には、窒素またはヘリウム等の不活性気体を用いて反応器内の気相の置換操作を実施することが好ましい。上記付加重合の反応温度は、通常 15～140℃、好ましくは 40～130℃、より好ましくは 50～120℃の範囲が望ましい。

【0051】

反応終了後、未反応モノマーと溶媒を除去して粗製ポリオキシアルキレンポリオールを回収する。

(2) 精製工程

重合工程において、アルキレンオキシド付加重合用触媒として塩基性触媒を用いた場合、通常、塩基性触媒を中和または除去する必要がある。

【0052】

前記粗製ポリオキシアルキレンポリオール 100 重量部に対して、水を 1～40 重量部加えた後、粗製ポリオキシアルキレンポリオール中の塩基性触媒を十分に中和できる量の酸を添加して中和塩を析出させ、ろ過により分離精製する。中和に用いることができる酸として、リン酸、亜リン酸、塩酸、硫酸、亜硫酸などの無機酸、またはギ酸、シュウ酸、コハク酸、酢酸、マレイン酸などの有機酸が挙げられる。

【0053】

ケイ酸マグネシウムやケイ酸アルミニウムなどの合成無機吸着剤により、余剰の酸、塩基成分を吸着除去してもよい。具体的な吸着剤は、例えば、トミックスAD-600、トミックスAD-700（以上、商品名、富田製薬（株）製）等のトミックスシリーズ、キョーワード400、キョーワード500、キョーワード600、キョーワード700（以上、商品名、協和化学工業（株）製）等のキョーワードシリーズ、MAGNESOL（DALLAS社製）等の各種吸着剤が挙げられる。

【0054】

また、前記酸による中和と合成無機吸着剤による除去とは、必要に応じて、併用してもよい。

粗製ポリオキシアルキレンポリオール100重量部に、水、または水とポリオキシアルキレンポリオールに不活性な溶媒、たとえば、トルエン、ヘキサン類、ペンタン類、ヘプタン類、ブタン類、低級アルコール類、シクロヘキサン、シクロペンタン、キシレン類などの炭化水素系溶剤から選ばれる溶媒との混合溶液を、1～200重量部加えて分液し、水洗後、減圧下、水および有機溶剤を留去する方法によっても触媒を除去することができる。

【0055】

粗製ポリオキシアルキレンポリオール100重量部に水を20～200重量部加え、15～100℃以下でイオン交換樹脂と接触させた後、ろ過によりイオン交換樹脂を除き、減圧下、脱水処理を行うことにより触媒を除去することもできる。イオン交換樹脂は陽イオン交換樹脂が好ましく、スチレンージビニルベンゼン共重合体のスルホン化物が好ましく用いられる。また、ゲル型とマクロポーラス型のいずれのものも本発明に用いることができる。さらに、強酸性、弱酸性のいずれのイオン交換樹脂も用いることができるが、強酸性のイオン交換樹脂が好ましく用いられる。具体的なイオン交換樹脂は、レバチットS100、同S109、同SP112、同SP120、同S100LF（以上、商品名、バイエル（株）社製）、ダイヤイオンSK1B、同PK208、同PK212（以上、商品名、三菱化学（株）社製）、ダウエックスHCR-S、50WX1、50WX2

(以上、商品名、ダウケミカル社製)、アンバーライト I R 1 2 0、同 I R 1 2 2、同 2 0 0 C (以上、商品名、ロームアンドハース社製) 等の各種イオン交換樹脂が挙げられる。

【0056】

精製の際、ポリオキシアルキレンポリオール品質の低下を防ぐために、酸化防止剤を添加することが好ましい。具体的には、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール (B H T)、4,4'-テトラメチル-ジアミノジフェニルメタン、フェノチアジン、レシチン、ジアルキルジチオリン酸亜鉛、ジラウリルチオプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネートなどの酸化防止剤が挙げられる。該酸化防止剤は、粗製ポリオキシアルキレンポリオールの量に対して、通常 50～5000 ppm、好ましくは 100～4000 ppm、より好ましくは 300～2000 ppm の範囲の量を用いることが望ましい。

【0057】

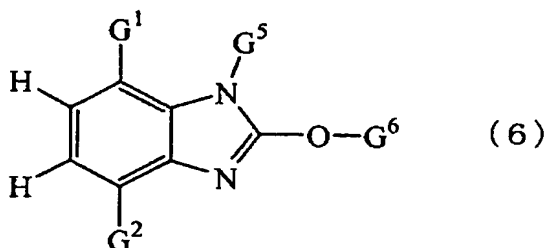
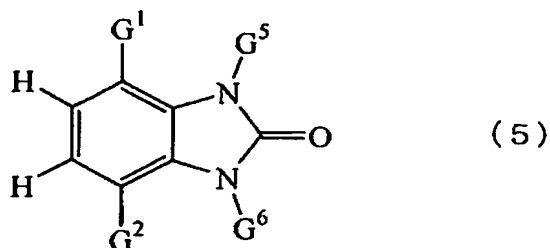
(ポリオキシアルキレンポリオール)

本発明に係るポリオキシアルキレンポリオールは、上記製造方法により得られるポリオキシアルキレンポリオールである。

また、本発明に係るポリオキシアルキレンポリオールは、(C) 下記式 (5) および／または (6)

【0058】

【化15】



【0059】

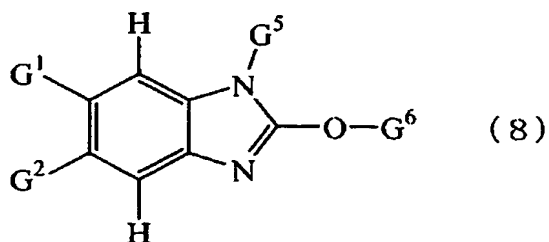
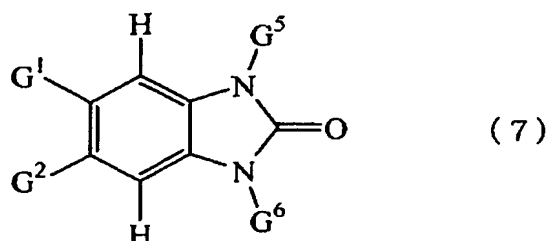
(式(5)および(6)中、 G^1 および G^2 は、それぞれ独立に、Hあるいは炭素数1～20の鎖状または環状の炭化水素基を表す。ただし、 G^1 および G^2 は同時にHではない。 G^5 は、H、 $-(R^3O)_m-H$ および $-(R^1O)_i-(R^3O)_m-H$ からなる群から選択される1種の原子または置換基であり、 G^6 は、H、 $-(R^4O)_n-H$ および $-(R^2O)_j-(R^4O)_n-H$ からなる群から選択される1種の原子または置換基である。 $-(R^1O)_i-$ および $-(R^2O)_j-$ は、出発物質由来の置換基を表す。 G^5 および G^6 は、同じであっても異なってもよいが、同時にHではない。 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ独立に、 $-C_2H_4-$ 、 $-C_3H_6-$ 、 $-C_4H_8-$ および $-CH_2-CHPh-$ からなる群から選択される少なくとも1種の鎖状または分岐状の有機基である。 i 、 j 、 m および n は、それぞれ独立に、自然数を表す。)

で表される化合物群と、

(D) 下記式(7)および/または(8)

【0060】

【化16】



【0061】

(式(7)および(8)中、 G^1 および G^2 は、それぞれ独立に、Hあるいは炭素数1～20の鎖状または環状の炭化水素基を表す。ただし、 G^1 および G^2 は同時にHではない。 G^5 は、H、 $-(R^3O)_m-H$ および $-(R^1O)_i-(R^3O)_m-H$ からなる群から選択される1種の原子または置換基であり、 G^6 は、H、 $-(R^4O)_n-H$ および $-(R^2O)_j-(R^4O)_n-H$ からなる群から選択される1種の原子または置換基である。 $-(R^1O)_i-$ および $-(R^2O)_j-$ は、出発物質由来の置換基を表す。 G^5 および G^6 は、同じであっても異なってもよいが、同時にHではない。 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ独立に、 $-C_2H_4-$ 、 $-C_3H_6-$ 、 $-C_4H_8-$ および $-CH_2-CHPh-$ からなる群から選択される少なくとも1種の鎖状または分岐状の有機基である。 i 、 j 、 m および n は、それぞれ独立に、自然数を表す。)

で表される化合物群との混合物からなる。

【0062】

本発明に係るポリオキシアルキレンポリオールの水酸基価は、10～500mg KOH/gであり、好ましくは15～480mg KOH/g、より好ましくは20～430mg KOH/gの範囲にある。

前記混合物中の化合物群(C)と(D)との重量比(C/D)は、通常1/99～99/1、好ましくは25/75～75/25、より好ましくは35/65

～65/35の範囲にあることが望ましい。

【0063】

＜ウレタン樹脂＞

本発明に係るウレタン樹脂は、少なくとも、前記ポリオキシアルキレンポリオールと、有機イソシアネート化合物とを反応させることにより得ることができ、また、少なくとも、前記ポリオキシアルキレンポリオールと、有機イソシアネート化合物と、発泡剤とを接触させることにより得ることもできる。本発明に係るウレタン樹脂の製造方法は、特に限定されず、通常のウレタン樹脂の製造方法を適用することができる。

【0064】

前記ウレタン樹脂を製造する際に、必要に応じて鎖延長剤、触媒、発泡剤、架橋剤、硬化促進剤、光安定剤、可塑剤、酸化防止剤、熱安定化剤、充填剤、着色防止剤、顔料、その他添加剤を添加することができる。

前記ウレタン樹脂は、軟質および硬質ポリウレタンフォームやエラストマー、塗料、シーリング材、床材、接着剤等のウレタン樹脂原料、種々の樹脂の相溶化剤、分散剤、防曇剤、帯電防止剤、潤滑油、脱墨剤、界面活性剤などの用途に用いることができる。

【0065】

以下に、本発明に係るウレタン樹脂を製造するために用いる各成分について説明する。

(有機イソシアネート化合物)

本発明で用いることができる有機イソシアネート化合物としては、通常のウレタン樹脂の製造に用いることができるものであればいずれの有機イソシアネート化合物でも用いることができ、具体的には、脂肪族ポリイソシアネート化合物、脂環式ポリイソシアネート化合物、芳香族ポリイソシアネート化合物等を挙げることができる。

【0066】

脂肪族ポリイソシアネート化合物は、たとえば、1,6-ジイソシアナトヘキサン(HDI)が挙げられる。

脂環族ポリイソシアネート化合物は、たとえば、2,5-または2,6-ビスイソシアナトメチルービスクロ[2.2.1]ヘプタン (NB DI)、3,3,5-トリメチルー1-イソシアナト-5-イソシアナトメチルシクロヘキサン (IP DI)、1,6-ビスイソシアナトメチルシクロヘキサン (H_6 -XD I)、ビス (4,4'-イソシアナトシクロヘキシル) メタン (H_{12} -MD I) が挙げられる。

【0067】

芳香族ポリイソシアネート化合物のうち、芳香族に少なくとも2個のイソシアネート基が直接結合している化合物として、たとえば、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート (4,4'-MD I)、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート (2,4'-MD I)、2,4-トルエンジイソシアナート (2,4-TD I)、2,6-トルエンジイソシアナート (2,6-TD I) およびこれらの2量体、3量体または多量体、あるいはそれらの混合物である粗製TD Iまたは粗製MD I、ならびにこれらの混合物、および1,5-ナフタレンジイソシアネート (1,5-ND I) が挙げられる。

【0068】

また、芳香族に直接結合しない少なくとも2個のNCO基を有するポリイソシアネート化合物としては、1,6-ビスイソシアナトメチルベンゼン (XD I) をあげることができる。

(発泡剤)

本発明で用いることができる発泡剤は、通常のウレタン樹脂の製造に用いられる発泡剤であれば、特に限定されず、たとえば、ハイドロクロロフルオロカーボン類、ハイドロカーボン類、水、炭酸ガス等が挙げられる。

【0069】

(鎖延長剤)

本発明で用いることができる鎖延長剤は、通常のウレタン樹脂の製造に用いられる鎖延長剤であれば、特に限定されず、たとえば、1,4-ブタンジオールなどの脂肪族ジオール、ビス (ヒドロキシエトキシ) ベンゼンなどの芳香族エーテルジオール、ビス (ヒドロキシエチル) テレフタレートなどの芳香族エステルジオールが挙げられる。

【0070】

(ウレタン樹脂製造用触媒)

本発明で用いることができるウレタン樹脂製造用触媒は、通常のウレタン樹脂の製造に用いられる触媒であれば、特に限定されず、たとえば、アミン類、アジリジン類、第4級アンモニウム化合物、アルカリ金属塩、鉛化合物、錫化合物、アルコラート化合物、フェノラート化合物、金属ハロゲン化合物、金属錯体化合物等が挙げられる。

【0071】

アミン類として、トリメチルアミノエチルピペラジン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、N-メチルモルフォリン、N-エチルモルフォリン、トリエチレンジアミン、テトラメチルヘキサメチレンジアミン、ジメチルシクロヘキシルアミン、ジアゾビスシクロウンデセン、1,3,5-トリス（ジメチルアミノプロピル）ヘキサヒドロ-S-エチルアジリジン等を用いることができる。

【0072】

第4級アンモニウム化合物として、第3級アミンのカルボン酸塩等を用いることができる。

アルカリ金属塩類として、オクチル酸カリウム、酢酸ナトリウム等を用いることができる。

鉛化合物として、ナフテン酸鉛、オクチル酸鉛等を用いることができる。

【0073】

錫化合物として、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート等を用いることができる。

アルコラート化合物として、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド等を用いることができる。

フェノラート化合物として、カリウムフェノキシド、リチウムフェノキシド、ナトリウムフェノキシド等を用いることができる。

【0074】

金属ハロゲン化物として、塩化鉄、塩化亜鉛、臭化亜鉛、塩化錫等を用いることができる。

金属錯体化合物として、アセチルアセトン金属塩等の金属錯体化合物等を用いることができる。

これらの触媒は、1種単独で、または2種以上を組み合わせで使用することができる。

【0075】

(その他添加剤)

本発明で用いることができる架橋剤、硬化促進剤、光安定剤、可塑剤、酸化防止剤、熱安定化剤、充填剤、着色防止剤、顔料等のその他添加剤は、特に限定されず、通常のウレタン樹脂の製造に用いられるものを用いることができる。

【0076】

【実施例】

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

<物性評価方法>

(1) メチル-2(3H)-ベンゾイミダゾロンの異性体比

メチル-2(3H)-ベンゾイミダゾロンは、以下の測定条件下で ^1H -NMRにより測定して構造を確認し、異性体比を算出した。

【0077】

測定装置: JEOL JNM-AL400

測定周波数: 400MHz

測定溶媒: d^6 -DMSO

(2) 水酸基価

JIS K-1557に記載の方法により、水酸基価の測定を実施した。

【0078】

<調製例1> メチル-2(3H)-ベンゾイミダゾロンの合成

オルソトルエンジアミン (三井武田ケミカル (株) 製、2,3-ジアミノトルエン41.6重量%、3,4-ジアミノトルエン57.4重量%、トルイジン0.51重量%、2,4-メタトルエンジアミン0.24重量%、2,6-メタトルエンジアミン0.19重量%、2,5-パラトルエンジアミン0.05重量%) を蒸留によ

り精製した。ガスクロマトグラフィーにより、精製したオルソトルエンジアミンは、2,3-ジアミノトルエン 44 重量%、3,4-ジアミノトルエン 56 重量%、トリイジン 0.0 重量%、メタトルエンジアミン 0.0 重量%、パラトルエンジアミン 0.0 重量%であり、2,3-ジアミノトルエンと3,4-ジアミノトルエンとを含有する異性体混合物であることを確認した。

【0079】

COCl₂は、活性炭を触媒として一酸化炭素と塩素ガスとを反応させ、一旦冷却凝縮して調製した。

攪拌装置、温度計およびpHメーターを装備した内容積2リットルの4つ口フラスコに、精製したオルソトルエンジアミン 146.6 g (1.2 モル)、36%塩酸水溶液(東京化成(株)製特級) 121.5 g (1.2 モル) および蒸留水 960 g を入れ、15分間攪拌して均一に溶解した。118.7 g (1.2 モル) のCOCl₂を3時間かけて供給した。この際、反応液のpHを2.7~3.

3、温度を30~40℃の範囲に保持するために、20%水酸化ナトリウム水溶液(東京化成(株)製、純度96%のものを蒸留水で希釈して使用) 672.3 g (3.3 モル) を滴下した。スラリー状の反応生成物を、5A濾紙にてろ過し、固体生成物を蒸留水で十分に洗浄した。得られた湿濾さいをガスクロマトグラフィーで分析した結果、原料のオルソトルエンジアミンは検出されなかった。湿濾さいを、75℃、1.3 kPaの減圧下で乾燥し、乾燥濾さい 148.1 g (収率 83.3%) を得た。537 ppmの残留塩素が不純物として含まれていた。得られた乾燥濾さいを¹H-NMRにより分析した結果、4-メチル-2(3H)-ベンゾイミダゾロン/5-メチル-2(3H)-ベンゾイミダゾロンの重量混合割合は39/61であった。この4-メチル-2(3H)-ベンゾイミダゾロン/5-メチル-2(3H)-ベンゾイミダゾロン混合物(分子量 148.16)を出発物質Aとして、以下の実施例に使用した。

【0080】

【実施例1】

攪拌装置、冷却管および温度計を装備した内容積500mLの4つ口フラスコに、149 g (1.0 モル) の出発物質Aと、触媒として2.69 g (0.01 モル

) のジメチルパルミチルアミン (商品名ファーマンDM60、花王 (株) 製) と 1.17g (0.02モル) の水酸化カリウム (日本曹達 (株) 製、純度96.0重量%) と、溶媒として600gのジメチルスルホキシドとを仕込み、窒素雰囲気下、100℃で5時間攪拌し、均一な溶液を得た。得られた溶液753gを、温度計、圧力計および攪拌機を装着した内容積1リットルのオートクレーブに入れ、窒素で置換した後、1モルの出発物質Aに対して15モルのプロピレンオキシド (日本オキシラン (株) 製) を加え、反応温度90~110℃で付加重合を実施した。この際、反応圧力は1.33kPaの減圧状態から開始し、最大圧力は392kPa (4kg/cm²) であった。オートクレーブ内の圧力変化がなくなった後、120℃、1.33kPa以下の条件で未反応モノマーおよび溶媒を除去し、粗製ポリオキシアルキレンポリオールを得た。

【0081】

該粗製ポリオキシアルキレンポリオール中に含まれるカリウム1モルに対してリン酸換算で1.05モルの75.1重量%のリン酸水溶液および該粗製ポリオキシアルキレンポリオール100重量部に対して5重量部のイオン交換水を加え、90℃、2時間中和反応を実施した。該粗製ポリオキシアルキレンポリオール100重量部に対して、酸化防止剤として2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール (以下、BHTと略す。) を0.06重量部添加した後、減圧下で脱水し、オートクレーブの内圧が26.6kPaとなった時点で吸着剤AD-600NS (富田製薬 (株) 製) を5000ppm添加した。さらに、減圧下で水を留去し、最終的には105℃、1.33kPaで5時間減圧脱水を実施した。オートクレーブに窒素を供給してオートクレーブの内圧を大気圧状態にした後、5Cろ紙 (アドバンテック東洋 (株) 製、保持粒径1μm) を用いて加圧ろ過を実施し、929gのポリオキシアルキレンポリオールAを得た。

【0082】

ポリオキシアルキレンポリオールAの水酸基価は103mgKOH/g、B型粘度計で測定した粘度は870mPa·s (25℃) であった。

【0083】

【実施例2】

オートクレーブ内を窒素で置換した後、プロピレンオキシドに代えて1モルの出発物質Aに対してエチレンオキシド20モルを入れ、反応圧力を1.33kPaの減圧状態から開始し、最大圧力400kPa(0.4MPaG)の条件で付加重合を実施した以外は、実施例1と同様にして、粗製ポリオキシアルキレンポリオールを得た。

【0084】

粗製ポリオキシアルキレンポリオール100重量部に対して、イオン交換水1重量部、吸着剤KW-700SEL(協和化学(株)製)5重量部を添加し、90℃、大気圧下で吸着操作を実施した。該粗製ポリオキシアルキレンポリオール100重量部に対して、酸化防止剤としてBHTを0.06重量部添加して、減圧下で水を留去し、最終的に105℃、1.33kPaで5時間減圧脱水を実施した。その後、実施例1と同様にして、884gのポリオキシアルキレンポリオールBを得た。

【0085】

ポリオキシアルキレンポリオールBの水酸基価は115mgKOH/g、B型粘度計で測定した粘度は680mPa・s(25℃)であった。

【0086】

【実施例3】

触媒としてジメチルパルミチルアミン2.69g(0.01モル)のみを添加し、1モルの出発物質Aに対してエチレンオキシド2モルを入れた以外は、実施例2と同様にして、220gのポリオキシアルキレンポリオールCを得た。

ポリオキシアルキレンポリオールCの水酸基価は473mgKOH/gであり、室温で固体の化合物であった。

【0087】

【発明の効果】

本発明に係るポリオキシアルキレンポリオールの製造方法によれば、分子内に芳香環とウレア基を有する特定の構造の出発物質にアルキレンオキシドを付加重合させることにより、新規なポリオキシアルキレンポリオールを製造できる。このポリオキシアルキレンポリオールは、軟質および硬質ポリウレタンフォームや

エラストマー；塗料、シーリング材、床材、接着剤等のウレタン樹脂原料；種々の樹脂の相溶化剤、分散剤、防曇剤、帯電防止剤、潤滑油、脱墨剤、界面活性剤などの種々の用途に用いることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 本発明に係るポリオキシアルキレンポリオール製造方法は、分子内に芳香環とウレア基を有する出発物質にアルキレンオキシドを付加重合させることを特徴とする。また、本発明に係るポリオキシアルキレンポリオールは分子内に芳香環とウレア基を有する出発物質とアルキレンオキシドから得られ、水酸基価が10～500mgKOH/gの範囲にあることを特徴としている。さらに、本発明に係るウレタン樹脂は、少なくとも前記ポリオキシアルキレンポリオールと有機イソシアネート化合物とを反応させることにより得られることを特徴としている。

【効果】 分子内に芳香環とウレア基を有する特定の構造の出発物質にアルキレンオキシドを付加重合させることにより、新規なポリオキシアルキレンポリオールを製造できる。このポリオキシアルキレンポリオールは、ウレタン樹脂の種々の分野に用いることができる。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 2 7 5 0 6 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[5 0 1 1 4 0 5 4 4]

1. 変更年月日
[変更理由]

2 0 0 1 年 4 月 6 日
新規登録

住 所
氏 名

東京都千代田区霞ヶ関 3 - 2 - 5
三井武田ケミカル株式会社